

# AMINO ACID ANHYDRIDE AND ITS PRODUCTION AND PRODUCTION OF AMINO ACID DERIVATIVE

**Patent number:** JP2000044554  
**Publication date:** 2000-02-15  
**Inventor:** UMEZAWA SHOHEI; NAKAHARA YUTAKA  
**Applicant:** ASAHI DENKA KOGYO KK  
**Classification:**  
- international: C07D307/66; C07C227/22; C07C229/22; C11D1/10  
- european:  
**Application number:** JP19980217303 19980731  
**Priority number(s):**

## Abstract of JP2000044554

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To produce the subject new compound comprising a specific N-acyl acidic amino acid anhydride and having a surface tension lowering ability, emulsifiability, dispersibility, etc., and high reactivity as an intermediate for an N-acyl acidic amino acid derivative useful as a surfactant.

**SOLUTION:** This compound is represented by the formula (R1 is a residue after removing carboxyl group from a fatty acid; R2 is methylene or the like), e.g. N-lauroyl-L-glutamic anhydride. The compound represented by the formula is produced by reacting an N-acyl acidic amino acid with a dehydrating agent (preferably a carboxylic anhydride such as acetic anhydride) and then carrying out an intermolecular dehydrating condensation reaction of two carboxyl groups. The molar amount of the carboxylic anhydride used is preferably 1-2 times based on one mol of the N-acyl acidic amino acid. The reactional temperature is preferably -5 to +60 deg.C. When the solvent is used, an inert solvent such as tetrahydrofuran is preferred. The compound represented by the formula can be reacted with a compound having hydroxyl group or amino group to afford an N-acyl acidic amino acid derivative.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-44554

(P2000-44554A)

(43) 公開日 平成12年2月15日 (2000.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 7 D 307/66		C 0 7 D 307/66	4 H 0 0 3
C 0 7 C 227/22		C 0 7 C 227/22	4 H 0 0 6
229/22		229/22	
C 1 1 D 1/10		C 1 1 D 1/10	

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-217303

(22) 出願日 平成10年7月31日 (1998.7.31)

(71) 出願人 000000387

旭電化工業株式会社

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号

(72) 発明者 梅澤 昌平

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(72) 発明者 中原 豊

東京都荒川区東尾久7丁目2番35号 旭電  
化工業株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁理士 曾我 道照 (外7名)

Fターム(参考) 4H003 AB08 AB09

4H006 AA02 AA03 AB68 AB70 AC48

BN10 BS10 BT12 BV22

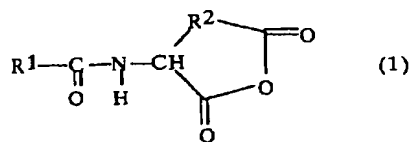
(54) 【発明の名称】 アミノ酸無水物及びその製造方法、並びにアミノ酸誘導体の製造方法

## (57) 【要約】

【課題】 N-アシル酸性アミノ酸とアルコール等との反応は、反応性が低いためにアルコールを過剰に用いたり、200℃近くの高温で反応させる必要があり、このため反応生成物の着色等の問題があった。

【解決手段】 下記の一般式(1)

【化1】

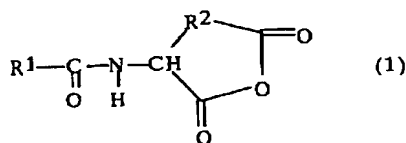


(式中、R<sup>1</sup> は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、R<sup>2</sup> はメチレン基又はエチレン基を表わす。) で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物の使用により容易に反応物を得ることができる。この無水物と水酸基又はアミノ基を有する化合物を反応させて、容易に界面活性を有する誘導体を得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の一般式(1)

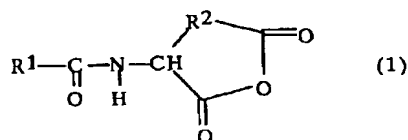
【化1】



(式中、 $\text{R}^1$  は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、 $\text{R}^2$  はメチレン基又はエチレン基を表わす。) で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物。

【請求項2】 N-アシル酸性アミノ酸と脱水剤を反応させることを特徴とする一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物の製造方法。

【化2】

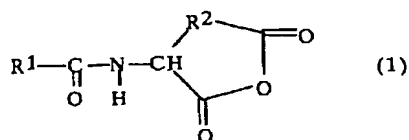


(式中、 $\text{R}^1$  は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、 $\text{R}^2$  はメチレン基又はエチレン基を表わす。)

【請求項3】 脱水剤が、無水カルボン酸である請求項2に記載の製造方法。

【請求項4】 一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物と、水酸基又はアミノ基を有する化合物を反応させることを特徴とするN-アシル酸性アミノ酸誘導体の製造方法。

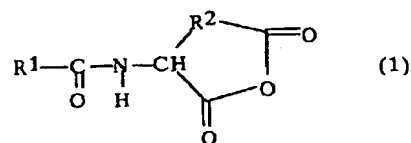
【化3】



(式中、 $\text{R}^1$  は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、 $\text{R}^2$  はメチレン基又はエチレン基を表わす。)

【請求項5】 N-アシル酸性アミノ酸と脱水剤を反応させて一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物を製造する第一の工程、及び、一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物と、水酸基又はアミノ基を有する化合物を反応させる第二の工程を有することを特徴とするN-アシル酸性アミノ酸誘導体の製造方法。

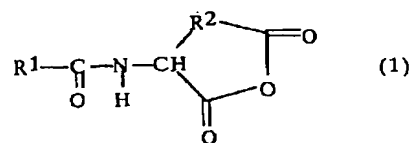
【化4】



(式中、 $\text{R}^1$  は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、 $\text{R}^2$  はメチレン基又はエチレン基を表わす。)

【請求項6】 一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物と、水酸基又はアミノ基を有する化合物を反応させることにより製造されるN-アシル酸性アミノ酸誘導体からなる界面活性剤。

【化5】



(式中、 $\text{R}^1$  は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、 $\text{R}^2$  はメチレン基又はエチレン基を表わす。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、N-アシル酸性アミノ酸無水物及びその製造方法並びにN-アシル酸性アミノ酸誘導体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、地球規模の環境保全や人体に対する安全性への関心が高まり、「人や地球に優しい」製品が注目されている。界面活性剤としても、人体に対する刺激が少なく、安全性の高い製品や、環境に対する負荷の少ない生分解性の高い製品が望まれており、トイレタリー製品を中心に安全性や生分解性の高い界面活性剤の開発が進められている。安全性が高い界面活性剤の原料として、アミノ酸がある。アミノ酸は蛋白質の構造単位であり、生体組織を構成するための重要な物質である。このようなアミノ酸を原料とするアミノ酸誘導型界面活性剤は、安全で高い機能を有することが期待されている。従来知られているアミノ酸誘導型界面活性剤としては、アシル化ペプチド、N-アシル化グルタミン酸等が挙げられる。又、これらアシル化アミノ酸等から更に誘導された界面活性剤も知られている。例えば、特開昭58-180407号公報には、N-ラウロイルグルタミン酸グリセリンエステル、N-ステアロイルグルタミン酸ソルビトールエステル等を皮膚や頭髪用の化粧品基材として使用する例が記載されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】これらN-アシル酸性アミノ酸とアルコールのエステルの製造方法としては、例えば特公昭59-21646号公報には、N-ラウロ

イルグルタミン酸等のN-アシル酸性アミノ酸と、グリセリン、ソルビトール、マンニトール、キシリトール、シュクロース等の多価アルコールを、N-アシル酸性アミノ酸に対して2倍モル以上加え、加熱溶融反応させるか、N-アシル酸性アミノ酸のジ低級エステルと上記多価アルコールとをエステル交換させる製造方法が記載されている。

【0004】上記方法ではN-アシル酸性アミノ酸に対して2倍モル以上のアルコールが使用されているが、これはN-アシル酸性アミノ酸のカルボキシル基の反応性が低いためである。しかし、このようにアルコールを過剰に使用すると、生成物中に大量に未反応アルコールが残存し、これを除去することが困難になるという問題点がある。その他にも、N-アシル酸性アミノ酸のカルボキシル基の反応性が低いために200℃近くの高温で反応させることが必要になるが、このため生成物が着色することがある。又、アルコールを大量に使用すると、N-アシル酸性アミノ酸のモノエステルを製造することができないという欠点もある。

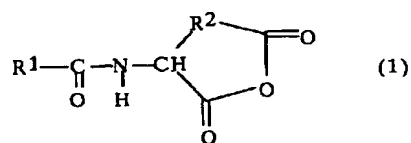
【０００５】そこで本発明者等が鋭意検討した結果、Ｎ－アシル酸性アミノ酸のカルボキシル基の反応性を高めることにより、上記のような諸問題を解決することを見出し本発明に到達した。従って本発明の目的は、反応性の高いＮ－アシル酸性アミノ酸無水物及びその製造方法を提供することにある。又、本発明の目的は、このＮ－アシル酸性アミノ酸無水物を使用したＮ－アシル酸性アミノ酸誘導体の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】即ち本発明は、下記の一般式（１）

【0007】

【化6】



【0008】(式中、R<sup>1</sup> は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基を表わし、R<sup>2</sup> はメチレン基又はエチレン基を表わす。) で表わされる新規な化合物であるN-アシル酸性アミノ酸無水物、及びN-アシル酸性アミノ酸と脱水剤を反応させることを特徴とする上記一般式

(1) で表わされる N-アシル酸性アミノ酸無水物の製造方法、並びにこの一般式 (1) で表わされる N-アシル酸性アミノ酸無水物と、水酸基又はアミノ基を有する化合物を反応させることを特徴とする N-アシル酸性アミノ酸誘導体の製造方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明の一般式（１）で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物は、新規化合物であ

る。一般式(1)において、 $R^1$ は脂肪酸からカルボキシル基を除いた残基である。脂肪酸としては例えば、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、リノール酸、リノレン酸、ガドレン酸、エルカ酸、セラコレイン酸、リシノレイン酸、ヒドロキシステアリン酸等が挙げられる。又、天然油脂から得られる混合脂肪酸であってもよい。天然油脂としては例えば、アマニ油、オリーブ油、カカオ脂、ゴマ油、コメツカ油、サフラワー油、大豆油、ツバキ油、コーン油、ナタネ、パーム油、パーム核油、ひまし油、ひまわり油、綿実油、ヤシ油等の植物性油脂、牛脂、豚脂、乳脂、魚油、鯨油等の動物性油脂が挙げられる。

【0010】R<sup>2</sup> はメチレン基又はエチレン基を表わす。R<sup>2</sup> がメチレン基の場合、一般式（1）で表わされる化合物はN-アシルアスパラギン酸無水物であり、R<sup>2</sup> がエチレン基の場合、一般式（1）で表わされる化合物はN-アシルグルタミン酸無水物である。

【0011】一般式(1)で表わされる化合物は公知の方法によって製造することができるが、N-アシル酸性アミノ酸と脱水剤を反応させて2つのカルボキシル基を分子内脱水縮合させることによって、着色等の少ないものをより容易に製造することができる。ここで用いる脱水剤としては特に限定されないが、例えばチオニクロライド、オキシ塩化リン、五塩化リン、五酸化二リン、濃硫酸、N、N-ジシクロヘキシルカルボジイミド、無水カルボン酸等が挙げられる。これらのうちで、チオニクロライドは副生物として塩化水素や亜硫酸ガスが発生するのでその除去が難しく、又、このとき発生する塩酸がN-アシル酸性アミノ酸のアミド結合を切断する恐れがある。オキシ塩化リンや五塩化リン、五酸化二リン等も、副生物として塩化水素やリン酸が発生し、その除去が困難である。濃硫酸も、N-アシル酸性アミノ酸のアミド結合を切断する恐れがあり、N、N-ジシクロヘキシルカルボジイミドは、ウレア化合物を副生しその除去が困難である等の使用上の問題がある。

【0012】従って、最も好ましい脱水剤は無水カルボン酸である。無水カルボン酸は、副生するカルボン酸にN-アシル酸性アミノ酸無水物が溶解しないため、生成物との分離が容易である。無水カルボン酸としては例えば、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水酪酸等が挙げられるが、反応性及び生成物の溶解度の点から無水酢酸が最も好ましい。

【0013】脱水剤として無水酢酸等の無水カルボン酸を使用する場合は、以下のとおりの条件で反応させることが好ましい。即ち、無水カルボン酸の使用量は、あまり少ないとN-アシル酸性アミノ酸の分子内脱水縮合が進行せず、あまり多いと副生するカルボン酸が増えるば

かりで工業的に無駄であることから、N-アシル酸性アミノ酸1モルに対して好ましくは1~10倍モル、より好ましくは1~2倍モルである。反応温度は、あまり高温であると生成物が着色するので、好ましくは-5~100℃、より好ましくは-5~60℃である。溶媒は、使用しても使用しなくてもよい。使用する場合は、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム等の不活性溶媒が好ましい。

【0014】一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物は、反応性が高い酸無水物基を有するため、カルボキシル基(酸無水物基)と反応する基を有する化合物、特に水酸基やアミノ基を有する化合物と反応させる反応中間体として有用である。一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物を水酸基やアミノ基を有する化合物と反応させる場合、特に高温で反応させることは必要無く、低温、即ち室温~120℃程度で容易に反応が進行する。そのため、生成物が着色することが少ない。又、反応はほぼ定量的に進行するため、水酸基やアミノ基を有する化合物を過剰に加えることは必要無く、ほぼ理論当量同士を反応させればよい。そのため、生成物に未反応の原料が残存するということが無く、純度が高い生成物を得ることができ、後の精製工程も非常に容易である。更に、一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物を使用して上記のような方法を採用してN-アシル酸性アミノ酸誘導体を合成すれば、生成物はフリーのカルボキシル基が1つ残存するので、カルボキシル基に由来する特徴を持たせた化合物を製造する場合や、カルボキシル基を更に修飾したい場合等には好都合である。

→ 【0015】一般式(1)で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物は、水酸基又はアミノ基を有する化合物と容易に反応する。水酸基を有する化合物としては例えば、モノオール、ポリオール、糖類等が挙げられる。

【0016】モノオールとしては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、2-プロパノール、ブタノール、2-ブタノール、ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、イソペンチルアルコール、2-メチル-4-ペンタノール、ヘキサノール、2級ヘキサノール、イソヘキサノール、ヘプタノール、2級ヘプタノール、オクタノール、2-エチルヘキサノール、2級オクタノール、イソオクタノール、ノナノール、2級ノナノール、1-デカノール、イソデシルアルコール、2級デカノール、ウンデカノール、2級ウンデカノール、2-メチルデカノール、ラウリルアルコール、2級ドデカノール、1-トリデカノール、イソトリデシルアルコール、2級トリデカノール、ミリスチルアルコール、2級テトラデカノール、ペンタデカノール、2級ペンタデカノール、セチルアルコール、バルミチルアルコール、2級ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、2級ヘプタデカノール、ステアリルアルコール、イソステア

リルアルコール、2級オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベヘニルアルコール、エイコサノール、ドコサノール、テトラコサノール、ヘキサコサノール、オクタコサノール、ミリスチルアルコール、ラッセロール、テトラトリアコンタノール、アリルアルコール、シクロペンタノール、シクロヘキサノール、2-ブチルオクタノール、2-ブチルデカノール、2-ヘキシルオクタノール、2-ヘキシルデカノール、2-ヘキシルドデカノール、2-オクチルデカノール、2-オクチルドデカノール、2-オクチルテトラデカノール、2-デシルドデカノール、2-デシルテトラデカノール、2-デシルヘキサデカノール、2-ドデシルテトラデカノール、2-ドデシルヘキサデカノール、2-ドデシルオクタデカノール、2-テトラデシルオクタデカノール、2-テトラデシルイコサノール、2-ヘキサデシルオクタデカノール、2-ヘキサデシルイコサノール等のアルコール；フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ターシャルブチルフェノール、ヘキシルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、デシルフェノール、ウンデシルフェノール、ドデシルフェノール、トリデシルフェノール、テトラデシルフェノール、フェニルフェノール、ベンジルフェノール、スチレン化フェノール、p-クミルフェノール等のフェノールが挙げられる。

【0017】ポリオールとしては例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,2-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、1,6-ヘキサジオール、1,2-オクタジオール、1,8-オクタジオール、イソプレングリコール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ソルバイト、カテコール、レゾルシン、ヒドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、ダイマージオール等のジオール；グリセリン、トリオキシイソブタン、1,2,3-ブタントリオール、1,2,3-ペンタントリオール、2-メチル-1,2,3-プロパントリオール、2-メチル-2,3,4-ブタントリオール、2-エチル-1,2,3-ブタントリオール、2,3,4-ペンタントリオール、2,3,4-ヘキサントリオール、4-プロピル-3,4,5-ヘプタントリオール、2,4-ジメチル-2,3,4-ペンタントリオール、ペンタメチルグリセリン、ペンタグリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,4-ペンタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の3価アルコール；ペンタエリスリトール、エリスリトール、1,2,3,4-ペンタンテトラール、2,3,4,5-ヘキサンテトラール、1,2,4,5-ペンタンテトラール、1,3,4,5-ヘキサンテトラール、ジグリセリン、ソルビタン等の4価アルコール；アドニトール、アラビトール、キシリトール、トリグリセリン等の5価アルコール；ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マ

ンニトール、イジトール、イノシトール、ダルシトール、タロース、アロース等の6価アルコール；又はこれらの脱水縮合物等が挙げられる。

【0018】又、糖類、例えばエリスロース、スレオース、エリスロース等のテトロース；リボース、アラビノース、キシロース、リクソース、キシロース、リブロース等のペントース；アロース、アルトロース、グルコース、マンノース、グユーロース、イドース、ガラクトース、タロース、フラクトース、ソルボース、アスコース、タガトース等のヘキソース等の単糖類；マルトース、イソマルトース、セロビオース、ゲンチオビオース、メリビオース、ラクトース、ツラノース、トレハロース、サッカロース（ショ糖）、マンニトリオース、セロトリオース、ゲンチアノース、ラフィノース、メレチトース、セロテトロース、スタキオース等のオリゴ糖類が挙げられる。又、その他の糖類、例えばヘプトース、デオキシ糖、アミノ糖、チオ糖、セレノ糖、アルドン酸、ウロン酸、糖酸、アスコルビン酸、ケトアルドン酸、アンヒドロ糖、不飽和糖、糖エステル、糖エーテル、グリコシド等でもよく、デンプン、グリコーゲン、セルロース等の多糖類を加水分解したものでもよい。

【0019】アミノ基を有する化合物としては、例えばアミノ酸やアルカノールアミン等が挙げられる。アミノ酸としては例えば、グリシン、アラニン、バリン、ロイシン、イソロイシン、セリン、スレオニン、システイン、シスチン、メチオニン、アスパラギン、アスパラギン酸、グルタミン、グルタミン酸、リシン、アルギニン、フェニルアラニン、チロシン、ヒスチジン、トリプトファン、プロリン、ヒドロキシプロリン等が挙げられる。又、蛋白質を酸、アルカリ又は酵素等によって加水分解した加水分解ポリペプチドなどでもよい。

【0020】アルカノールアミンとしては例えば、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリエタノールアミン、アミノエチルエタノールアミン、2-アミノ-2-メチルプロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、アミノエチルエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン等のアルカノールアミン類；N-ブチルジエタノールアミン、N-ヘキシルジエタノールアミン、N-オクチルジエタノールアミン、N-デシルジエタノールアミン、N-ヤシアルキルジエタノールアミン、N-大豆油由来アルキルジエタノールアミン、N-牛脂由来アルキルジエタノールアミン、N-オレイルジエタノールアミン、N-ステアシルジエタノールアミン、N, N-ジブチルエタノールアミン、N, N-ジヘキシルエタノールアミン、N, N-ジオクチルエタノール

ルアミン、N, N-ジデシルエタノールアミン、N, N-ビス（ヤシアルキル）エタノールアミン、N, N-ビス（大豆油由来アルキル）エタノールアミン、N, N-ビス（牛脂由来アルキル）エタノールアミン、N-ジオレイルエタノールアミン、N-ジステアシルエタノールアミン等のN-アルキルアルカノールアミン類等が挙げられる。

【0021】これらの化合物と、一般式（1）で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物との反応条件は特に限定されない。一般的には、上記の水酸基やアミノ基を有する化合物と、一般式（1）で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物とを理論当量同士で混合し反応させる。一般式（1）で表わされるN-アシル酸性アミノ酸無水物は酸無水物基の反応性が高いため、反応はほぼ理想どおり進行するので、上記の水酸基やアミノ基を有する化合物を過剰に使用する必要は無い。反応温度は特に限定されないが、あまり高温であると生成物が着色するので、通常は-5～120℃、より好ましくは-5～40℃程度である。

【0022】ここで、反応は少なくともどちらかの化合物が液状である状態で行うことが好ましいので、いずれかの化合物の融点以上の温度で行うことが好ましく、反応は一方が他方に溶解すると速やかに進行する。又、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、四塩化炭素、クロロホルム等の不活性な溶媒を使用することもできる。

【0023】上記反応により製造されたN-アシル酸性アミノ酸誘導体は通常、フリーのカルボキシル基を1つ以上有している。そのため、このカルボキシル基を、適当な塩基で中和してもよい。塩基としては例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、アンモニア、メチルアミン、ジメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、（イソ）プロピルアミン、ジ（イソ）プロピルアミン、モノエタノールアミン、N-メチルモノエタノールアミン、N-エチルモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、アミノエチルエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラキス（2-ヒドロキシプロピル）エチレンジアミン等が挙げられる。

【0024】本発明の製造方法により製造されたN-アシル酸性アミノ酸誘導体は、界面張力低下能、乳化能、分散能等を有しており、界面活性剤として使用することができる。具体的用途としては、消泡剤、乳化剤、洗浄剤、分散剤、離型剤、繊維処理剤、接着剤用添加剤、防曇剤、艶だし剤、ウレタンフォーム等の整泡剤、塗料用添加剤、帯電防止剤、滑剤、樹脂の内部潤滑剤、樹脂改質剤等が挙げられるが、最も好ましい用途は人体用の洗

浄剤や化粧品添加剤である。洗浄剤としては例えば、ヘアシャンプー、ヘアリンス、ヘアコンディショナー、ヘアトリートメント、ボディシャンプー、台所用洗剤、食器用洗剤、衣服用洗剤等が挙げられる。その他、パーマネントウェーブ剤、ヘアクリーム、ヘアフォーム、ヘアブリーチ、ヘアローション、ヘアリキッド、ヘアトリック、化粧水、シェービングクリーム、アフターシェービングローション、プレシェービングローション、フェイスクローション、モイスチャークリーム、クレンジングクリーム、コールドクリーム等の化粧品に配合して使用することができる。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の実施例中、部及び％は特に記載が無い限り重量基準である。

(製造例1) N-ラウロイル-L-グルタミン酸66.4g (0.2モル)を、無水酢酸43.2g (0.4モル)に40℃で完全に溶解させた。更に0.1モルの無水酢酸を添加して、そのまま40℃で3時間反応させた。その後、室温まで冷却し、反応液から生成物を分別することによりN-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物の粗結晶を得た。この結晶を、エーテル100mL、次いで石油エーテル20mLで洗浄してN-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物54g (収率86%)を得た。得られた結晶を液体クロマトグラフィーで分析したところ、N-ラウロイル-L-グルタミン酸のピークは確認できなかった。生成物に反応原料は含まれていないと判断した。生成物の融点は88~91℃であり、IRにより分析したところ、1,760cm<sup>-1</sup>に酸無水物のピークを確認した。

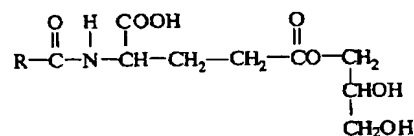
【0026】(製造例2) N-ラウロイル-L-グルタミン酸0.2モルと無水酢酸0.4モルを500mLのテトラヒドロフランに20℃で完全に溶解させた。そのまま20℃で3時間反応させ、溶媒を減圧留去した後、製造例1と同様に精製してN-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物55.3g (収率88%)を得た。製造例1と同様に分析したところ、目的物が生成していることを確認した。

【0027】(製造例3) 製造例1で得たN-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物0.2モルとグリセリン0.2モルを20℃で混合し、液が均一透明になってから20℃で1時間反応させ、透明な液体を得た。生成物をIRにより分析したところ、1,710cm<sup>-1</sup>にカルボキシル基のピーク及び1,740cm<sup>-1</sup>にエステル結合のピークを確認したが、1,760cm<sup>-1</sup>の酸無水物のピークは確認できなかった。目的物が生成していることを確認した。又、酸価を測定したところ、140.0 (理論値139) mg KOH/g、ケン化価を測定したところ、279.9 (理論値278.4) mg KOH/gであった。N-ラウロイル-L-グルタミ

ン酸無水物にグリセリンを反応させた目的物の推定構造は以下の4種のN-ラウロイル-L-グルタミン酸グリセリンエステルの混合物であると推定される。但し、Rは炭素数11のアルキル基である。

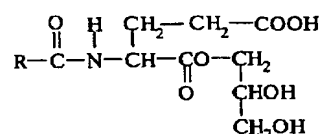
【0028】

【化7】



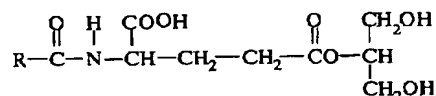
【0029】

【化8】



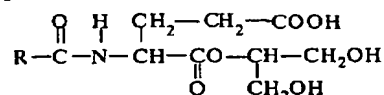
【0030】

【化9】



【0031】

【化10】



【0032】上記の生成物の界面活性剤としての性質を以下の方法によって確認した。まず、この生成物の0.25%水溶液を使用して、40℃でロスマイルズ法により初期及び5分後の泡高さを測定して起泡力を評価した。初期の泡高さは203mm、5分後は194mmであった。次に、同溶液の表面張力を25℃でウィルヘルミのプレート法により測定したところ、26.5mN/mであった。又、濃度と表面張力の関係から臨界ミセル濃度(CMC)を求めたところ、0.2g/Lであった。尚、表面張力は臨界ミセル濃度におけるものである。最後に生成物の色調を測定したところ、APHAで40であった。

【0033】(製造例4) 製造例1で得たN-ラウロイル-L-グルタミン酸無水物0.2モルとL-フェニルアラニン0.2モルを105℃で混合し、液が均一透明になってから1時間反応させた。生成物をIRにより分析したところ、1,710cm<sup>-1</sup>にカルボキシル基のピークを確認したが、1,760cm<sup>-1</sup>の酸無水物のピークは確認できなかった。目的物が生成していることを確認した。又、酸価を測定したところ、251.

6 (理論値236) mg KOH/gであった。製造例3と同様に界面活性剤としての各物性値を測定したところ、初期の泡高さは153mm、5分後は143mmであった。表面張力は28.1mN/m、CMCは0.17g/L、色調はAPHAで60であった。以下、表1

表1

	アシルアミノ酸 無水物	反応させる 化合物	反応 温度(°C)
製造例5	C <sub>12</sub> -Glu	アロピレンアルコール	20
製造例6	C <sub>12</sub> -Glu	ラウラルアルコール	30
製造例7	C <sub>12</sub> -Glu	ステアラルアルコール	65
製造例8	C <sub>12</sub> -Glu	オレイルアルコール	40
製造例9	C <sub>12</sub> -Glu	ソルビトール	105
製造例10	C <sub>12</sub> -Glu	ショ糖	105
製造例11	C <sub>12</sub> -Glu	キシロース	105
製造例12	C <sub>12</sub> -Glu	トレハロース	105
製造例13	C <sub>12</sub> -Glu	D,L-リジン	105
製造例14	C <sub>12</sub> -Glu	L-グルタミン酸	105
製造例15	C <sub>18</sub> -Glu	グリセリン	20
製造例16	C <sub>18:1</sub> -Glu	グリセリン	20
製造例17	C <sub>18</sub> -Glu	グリセリン	20
製造例18	C <sub>12</sub> -Asp	グリセリン	20
製造例19	C <sub>12</sub> -Asp	ソルビトール	100
製造例20	C <sub>12</sub> -Asp	トレハロース	100
製造例21	C <sub>12</sub> -Asp	グリセリン	100

に示すように各種のアシルアミノ酸無水物と水酸基又はアミノ基を有する化合物を用いて、同様にして各種アシルアミノ酸誘導体を合成した。

【0034】

【表1】

【0035】上記の表中、C<sub>12</sub>-Glu、C<sub>18</sub>-Glu及びC<sub>18:1</sub>-Glu、とあるのはそれぞれN-ラウロイルグルタミン酸無水物、N-ステアロイルグルタミン酸無水物及びN-オレイルグルタミン酸無水物を表わし、C<sub>12</sub>-AspはN-ラウロイルアスパラギン酸無水物を表わす。これらのN-アシル酸性アミノ

酸誘導体について、製造例3と同様にして生成物の分析と、0.25%水溶液の起泡力を測定した。その結果を表2に示す。

【0036】

【表2】

表2

	生成物の分析 (括弧内は理論値)			起泡力 (mm)	
	IR1,740cm <sup>-1</sup>	酸価	ケン化価	初期	5分後
製造例5	○	151.2(145)	302.0(289.9)	214	205
製造例6	○	121.8(113)	243.7(225.7)	201	192
製造例7	○	106.8(96)	214.1(193.0)	198	189
製造例8	○	107.7(97)	216.2(193.6)	212	204
製造例9	○	135.5(114)	276.8(227.5)	183	174
製造例10	○	88.3(77)	178.0(154.4)	168	159
製造例11	○	139.5(122)	281.9(243.4)	178	170
製造例12	○	92.3(77)	188.2(154.5)	188	179
製造例13	×	137.7(123)	—	201	193
製造例14	×	392.0(367)	—	187	178
製造例15	○	140.2(130)	280.7(260.3)	195	186
製造例16	○	129.5(115)	261.2(230.9)	188	179
製造例17	○	121.6(115)	243.3(229.9)	187	178
製造例18	○	153.5(144)	306.8(288.4)	210	201
製造例19	○	131.3(117)	263.9(234.2)	201	192
製造例20	○	91.4(79)	184.7(157.5)	188	179
製造例21	×	323.0(302)	—	175	170

【0037】この結果から、それぞれの反応させる水酸基又はアミノ基を有する化合物に対応した界面活性能を有した種々のN-アシル酸性アミノ酸誘導体得られることがわかる。

【0038】(比較例1) N-ラウロイル-L-グルタ

ミン酸0.2モルとグリセリン0.2モルを150℃で混合して、生成した水を除去しながら150℃で6時間反応させ、粘稠な化合物を得た。生成物をIRにより分析したところ、1,710cm<sup>-1</sup>のカルボキシル基のピーク及び1,740cm<sup>-1</sup>のエステル結合のピーク



を確認し、酸無水物のピーク ( $1,760\text{ cm}^{-1}$ ) は存在しなかったため、N-ラウロイル-L-グルタミン酸のグリセリンエステルを含む生成物を得たことを確認した。又、酸価を測定したところ、 $189.1$  (理論値  $139$ )  $\text{mg KOH/g}$ 、ケン化価を測定したところ、 $421.8$  (理論値  $278.4$ )  $\text{mg KOH/g}$  であった。製造例3と同様に各物性値を測定したところ、初期の泡高さは  $189\text{ mm}$ 、5分後は  $180\text{ mm}$  であった。表面張力は  $26.5\text{ mN/m}$ 、CMCは  $0.41\text{ g/L}$ 、色調はガードナーで3であった。

【0039】(比較例2) N-ラウロイル-L-グルタミン酸  $0.2$  モルとL-フェニルアラニン  $0.2$  モルと  $0.1\%$  のナトリウムメチラートを  $150^\circ\text{C}$  で混合し、生じた水を除去しながら  $150^\circ\text{C}$  で  $18$  時間反応させ、粘稠な生成物を得た。製造例3と同様に各物性値を測定したところ、初期の泡高さは  $100\text{ mm}$ 、5分後は  $95\text{ mm}$  であった。色調はガードナーで4であった。

【0040】(比較例3) N-ラウロイル-L-グルタミン酸  $0.2$  モルとオレイルアルコールと  $0.1\%$  の発煙硫酸を  $150^\circ\text{C}$  で混合し、生じた水を除去しながら  $1$

$50^\circ\text{C}$  で  $10$  時間反応させ、粘稠な生成物を得た。製造例3と同様に各物性値を測定したところ、初期の泡高さ  $201\text{ mm}$ 、5分後は  $191\text{ mm}$  であった。色調はガードナーで2であった。尚、ガードナーで1の色調は、APHAでは  $150$  程度である。APHAは、数字が小さいほど無色透明に近く、数字が大きくなるにつれ、黄色が濃くなってゆく。

【0041】以上の各製造例と比較例から明らかなように、アシルアミノ酸無水物を使用した本発明の方法では、種々の界面活性能を持ち、且つ着色の少ない高品質のN-アシル酸性アミノ酸誘導体を極めて容易に製造することができるが、比較例に示す従来の方法では厳しい反応条件となるためかなり着色したものしか得られない。

#### 【0042】

【発明の効果】本発明の効果は、反応性の高いN-アシル酸性アミノ酸無水物及びその製造方法を提供したことにある。又、本発明の効果は、このN-アシル酸性アミノ酸無水物を使用したN-アシル酸性アミノ酸誘導体の製造方法を提供したことにある。